

SÉRIE A, N° 237.

N° D'ORDRE

858.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. L. ÉTAIX,

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ACIDES
BIBASIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *27* juin 1895, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN,

DITTE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

SÉRIE A, N° 237.

N° D'ORDRE

858.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. L. ÉTAIX,

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ACIDES
BIBASIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1895, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN,

DITTE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	PASTEUR.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie.
	JOLY.....	Chimie.
Professeurs adjoints.....	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.

L. ÉTAIX.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550230_0032

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

QUELQUES ACIDES BIBASIQUES.

INTRODUCTION.

Après les recherches de M. V. Auger ⁽¹⁾ sur les chlorures d'acides bibasiques, on pouvait se demander si la dissymétrie de quelques-uns de ces chlorures leur était particulière ou se reproduisait pour des homologues supérieurs de ces acides, corps peu connus jusqu'à ce jour.

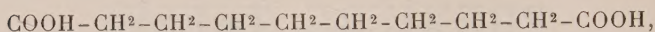
J'ai donc entrepris de compléter l'étude de quelques-uns de ces acides, avec l'intention de rechercher plus spécialement si la dissymétrie de leurs chlorures et de leurs dérivés amidés pouvait être mise en évidence et se présentait avec une certaine régularité ou peut-être périodicité. Il fallait de toute rigueur que ces composés fussent comparables entre eux, c'est-à-dire, tous dérivés d'acides normaux, homologues supérieurs des acides malonique, succinique, glutarique.

Comme M. Auger, dans le travail déjà cité, avait étudié les acides

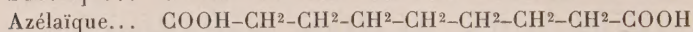
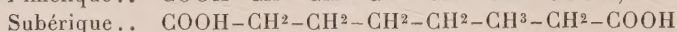
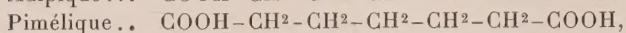
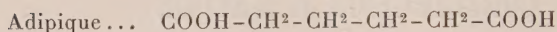
Oxalique.....	$\text{COOH}-\text{COOH}$
Malonique.....	$\text{COOH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$
Succinique....	$\text{COOH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{COOH}$
Glutarique.....	$\text{COOH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{COOH}$

(1) Thèse de Doctorat. Gauthier-Villars, 1890.

il avait fait le chlorure et l'anhydride de l'acide sébacique



il était tout indiqué de faire porter nos recherches sur les termes intermédiaires, sur les acides



La première difficulté à laquelle on se heurte, et c'est, je crois, la cause de l'oubli dans lequel on a laissé ces corps, consiste à les obtenir purs et en quantité suffisante pour leur étude. Je donnerai, à propos de chacun de ces corps, le mode de préparation auquel je me suis arrêté, et les conditions dans lesquelles j'ai obtenu les meilleurs rendements; ensuite je décrirai les principaux dérivés de ces acides, leur mode de préparation et leurs propriétés.

Le travail dont je vais faire le court exposé a été entrepris d'après le conseil de M. Friedel et fait sous sa direction dans son laboratoire. Qu'il me soit permis d'adresser ici à cet excellent maître l'expression de ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères pour la bienveillance qu'il m'a témoignée et pour ses nombreux conseils.

CHAPITRE I.

L'acide adipique a été découvert par Laurent ⁽¹⁾, en 1839, dans les produits d'oxydation des différents corps gras, au moyen de l'acide nitrique.

Par réduction au moyen de l'acide iodhydrique en présence du phosphore à 140°, cet acide a été aussi obtenu

(¹) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LXVI, p. 166.

par Crum Brown, à partir de l'acide mucique ⁽¹⁾, par de la Motte à partir de l'acide saccharique ⁽²⁾ ou avec l'acide isosaccharique par Tiemann et Harmann ⁽³⁾. L'acide muconique ou l'acide dichloromuconique, réduit à chaud par l'amalgame de sodium, en fournit également ⁽⁴⁾.

Wislicenus ⁽⁵⁾ obtint l'acide adipique en faisant réagir l'argent en poudre sur l'acide β -iodopropionique à une température graduellement croissante de 100° à 160°.

Kachler ⁽⁶⁾ constata que cet acide se produit encore dans l'oxydation du camphène, de la camphorone, au moyen du mélange chromique. L'oxydation de la tétrahydronaphtylamine avec le permanganate de potasse en solution alcaline donne de l'acide adipique (Bamberger et Althausse ⁽⁷⁾).

On a imaginé deux procédés pour préparer synthétiquement ce même acide. En premier lieu, Perkin l'a obtenu par décomposition, au moyen de la chaleur, de l'acide butane tétracarbonique, préparé lui-même à partir du malonate d'éthyle sodé sur lequel on fait réagir le bromure d'éthylène ⁽⁸⁾. Le second procédé est dû à Crum Brown et Walker ⁽⁹⁾; il consiste à électrolyser une solution de succinate d'éthyle et de potassium; il se forme alors, parmi les produits d'électrolyse, de l'adipate d'éthyle qu'on sépare et dont on retire l'acide par saponification.

Parmi ces nombreux procédés, on restait embarrassé; j'ai essayé quelques-uns de ceux qui me paraissaient les plus simples et les plus pratiques. J'ai d'abord oxydé du

(¹) CRUM BROWN, *Liebig's Ann.*, t. CXXV, p. 19.

(²) DE LA MOTTE, *Berichte*, t. XII, p. 1572.

(³) TIEMANN et HARMANN, *Berichte*, t. XIX, p. 1266.

(⁴) *Ibid.*, t. II, p. 385.

(⁵) WISLICENUS, *Liebig's Ann.*, t. CXLIX, p. 221.

(⁶) KACHLER, *Liebig's Ann.*, t. CLXIV, p. 82.

(⁷) BAMBERGER et ALTHAUSSE, *Berichte*, t. XXI, p. 1895.

(⁸) PERKIN, *Journal chemical Society*, t. LIX, p. 825.

(⁹) BROWN et WALKER, *Liebig's Ann.*, t. CCLXI, p. 117.

suif selon le procédé indiqué par Malaguti ⁽¹⁾, j'ai fait bouillir doucement dans une cornue de deux à trois litres, munie d'une allonge et d'un matras tubulé, 100^{gr} de suif ordinaire (de mouton) avec de l'acide azotique de densité 1,20. A la fin de chaque journée, je cohobais le liquide ayant distillé dans le matras et tous les deux ou trois jours je renouvelais l'acide azotique.

Lorsque toute la matière grasse était dissoute et que des cristaux apparaissaient dans le liquide refroidi, le contenu de la cornue était évaporé au bain-marie et, pour chasser autant que possible la majeure partie de l'acide azotique en excès, je rajoutais de l'eau distillée et j'évaporaïs de nouveau jusqu'à cristallisation. Les cristaux étaient essorés à la trompe puis lavés à l'eau froide. Pour purifier l'acide ainsi obtenu, au lieu de l'épuiser à plusieurs reprises par l'éther et par l'eau, ainsi que le conseille Arppe ⁽²⁾, j'ai employé le procédé indiqué par Carette ⁽³⁾, c'est-à-dire qu'après un ou deux épuisements à l'éther, qui enlèvent d'abord l'acide glutarique, l'acide subérique et un peu d'acide succinique, il reste un mélange formé principalement des acides adipique et succinique. Pour enlever ce dernier corps, on transforme ces acides en sels de baryum, soit en saturant exactement leur solution aqueuse au moyen d'une dissolution d'hydrate de baryte, soit en ajoutant, par petites portions, du carbonate de baryum précipité, jusqu'à cessation de dégagement d'acide carbonique. La solution ainsi obtenue est filtrée et concentrée au bain-marie, le succinate de baryum se dépose presque en totalité et on le sépare; il ne reste qu'à traiter la solution par la quantité voulue d'acide sulfurique, filtrer et faire cristalliser l'acide adipique.

(¹) MALAGUTI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XVI, p. 84.

(²) ARPPE, *Zeitschrift für Chemie*, p. 300; 1865.

(³) CARETTE, *Thèse*; 1886.

Ce procédé donne rapidement, et avec moins de perte, l'acide adipique pur ; il présente néanmoins quelques difficultés d'exécution. Comme il est basé sur les solubilités des sels de baryum de ces acides, solubilités données dans le Tableau suivant :

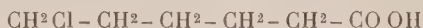
100 parties d'eau à	0°	dissolvent	0,4212	de succinate de Ba
»	à 10	»	0,4317	»
»	à 20	»	0,4182	»
»	à 100	»	0,1907	»
»	à 12	»	12,04	d'adipate de Ba
»	à 100	»	7,47	»

on voit qu'il est nécessaire d'opérer ces séparations avec une quantité de dissolvant suffisante, telle que l'adipate de baryum reste toujours en dissolution.

L'oxydation directe du suif donnant fort peu d'acide adipique et étant, de plus, excessivement lente, j'ai essayé celle de l'acide sébacique. Pour cela, dans une grande cornue munie d'un réfrigérant à reflux, j'ai introduit 50^{gr} d'acide sébacique parfaitement pur, puis 600^{gr} d'acide azotique (densité 1,20). Après deux jours d'ébullition, le liquide froid était décanté et séparé du gâteau d'acide gras et remplacé par une nouvelle dose d'acide azotique étendu. Cette opération était renouvelée jusqu'à disparition complète de tout l'acide sébacique. Toutes ces eaux acides réunies et évaporées ont été traitées, comme je viens de l'indiquer, dans le but d'isoler l'acide adipique ; mais cette nouvelle opération m'a donné des résultats encore moins avantageux que la précédente ; l'oxydation a été trop profonde et j'ai obtenu fort peu d'acide adipique.

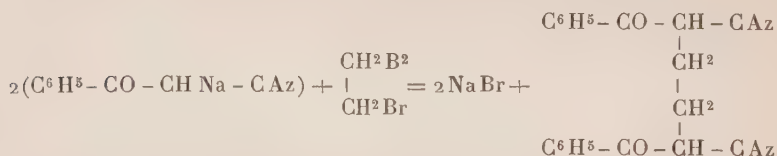
En présence de rendements aussi mauvais, j'ai cherché à me procurer ce corps par d'autres moyens ; mais là encore je n'ai eu que des déceptions, et je ne ferai que signaler, sans m'y arrêter, les essais que j'ai tentés.

En premier lieu, ayant à ma disposition une certaine quantité d'acide caproïque pur, j'ai cherché, sans grand espoir, à fixer un chlore à l'extrémité de la chaîne, et cela au moyen du chlorure d'iode. Si la réaction avait été dans le sens indiqué, on pouvait supposer que le composé

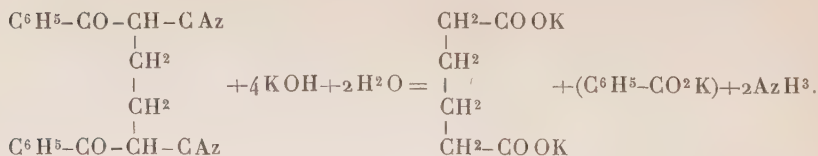


ainsi obtenu donnerait, par saponification et oxydation, l'acide adipique.

Le second procédé, essayé sans plus de succès, repose sur la propriété que possède le benzoyle acétonitrile $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CAz}$ de donner, comme l'éther malonique, un dérivé sodé. J'espérais, en faisant réagir le bromure d'éthylène sur ce dérivé, avoir la réaction suivante :



et n'avoir qu'à traiter par la potasse le composé ainsi obtenu pour le couper et le saponifier suivant la réaction

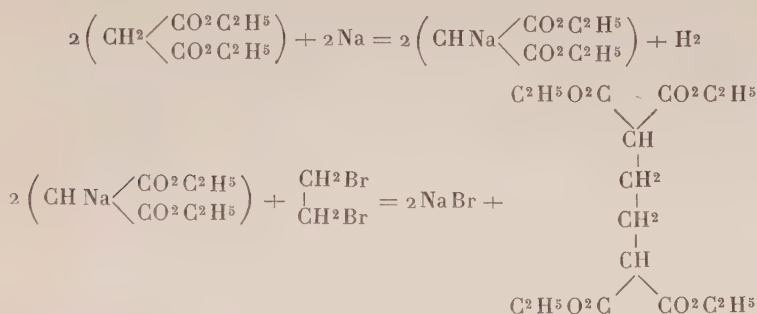


Dans les conditions où je les ai faites, ces réactions n'ont pas donné les résultats espérés; mais elles sont intéressantes, et, leur étude ne rentrant pas dans le cadre de ce travail, je les ai abandonnées.

W.-H. Perkin (1), dans un travail considérable sur les

(1) PERKIN, *Journal chemical Society*, p. 801; 1885.

chaînes de carbone fermées, avait réalisé la préparation du butane tétracarbone d'éthyle à partir de l'éther malonique et du bromure d'éthylène. Les réactions produites étaient fort complexes; mais on peut expliquer, parmi les produits obtenus, la formation de ce corps au moyen des équations suivantes :



Cet éther tétracarbone, saponifié par la potasse, fournissait le sel de potassium correspondant, et ce dernier, décomposé par l'acide chlorhydrique, donnait l'acide butane ωω tétracarbone. Si l'on chauffait le corps à 200°, pendant un temps suffisant, il perdait 2 CO² et l'on avait finalement de l'acide adipique. J'ai repris l'étude de ces réactions afin de voir si, en faisant varier les conditions de l'expérience, j'obtiendrais de meilleurs rendements que ceux indiqués par l'auteur, soit 10⁵r environ d'éther tétracarbone pour 300⁵r de malonate d'éthyle. Plusieurs essais étant venus confirmer les assertions de Perkin, j'ai abandonné cette voie, car il ne fallait pas songer à préparer de l'acide adipique par ce moyen.

Il ne nous restait plus à étudier, parmi tous les procédés indiqués comme fournissant de l'acide adipique, que celui de Brown et Walker, c'est-à-dire l'électrolyse du succinate d'éthyle et de potassium (1). Kolbe avait montré depuis

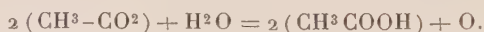
(1) BROWN et WALKER, *Liebig's Annal.*, t. CCLXI, p. 117.

longtemps qu'une solution aqueuse concentrée d'acétate de potassium donne par électrolyse au pôle positif un mélange d'éthane et d'acide carbonique; au pôle négatif il se dégage de l'hydrogène et il se forme de la potasse. Dans les mêmes circonstances, une solution étendue donne à l'anode de l'oxygène et de l'acide acétique au lieu d'éthane et d'acide carbonique. Cette différence dans les résultats doit être attribuée à des réactions secondaires, et, d'après nos connaissances sur l'électrolyse, la réaction première est toujours le transport des ions ou molécules électrisées au pôle correspondant où ils se déchargent et deviennent capables de réagir soit entre eux, soit avec les molécules voisines.

Dans une solution de $\text{CH}^3\text{-CO}^2\text{K}$, l'ion K va au pôle négatif et l'ion $\text{CH}^3\text{-CO}^2$ au pôle positif. Aussitôt déchargé, l'atome de potassium attaque l'eau dans laquelle le sel est dissous, donne de l'hydrate de potasse et de l'hydrogène. L'acétion CH^3CO^2 peut, suivant les circonstances, réagir soit sur l'eau, soit sur un autre acétion, et, si la solution est étendue, il se passe les réactions suivantes :



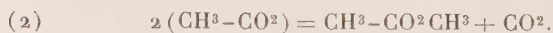
ou bien



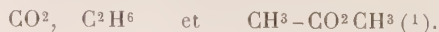
Si la solution est concentrée, il se produit d'autres réactions et l'on a :



ou bien

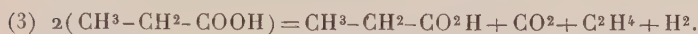


Les produits secondaires sont



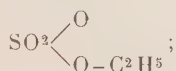
(1) Ce dernier produit s'obtient en quantité excessivement faible.

Dans l'électrolyse des acides gras supérieurs, il se produit un troisième genre de décomposition, et l'on obtient des produits secondaires non saturés; par exemple, l'électrolyse d'un propionate donne comme produit principal de l'éthylène, suivant la réaction



Suivant la stabilité relative des produits de décomposition possibles, l'une ou l'autre de ces équations jouera le principal rôle dans l'électrolyse. L'un des auteurs précédemment cités avait exprimé l'idée que des sels du type $\text{R}'\text{OOC}-\text{R}''-\text{COOK}$, où R' représente un radical alcoolique monovalent et R'' un radical alcoolique divalent, doivent se comporter électrolytiquement comme des sels d'acides monobasiques.

De plus, Guthrie avait démontré expérimentalement que le groupe éther est inactif dans l'électrolyse. Cet auteur, électrolysant une dissolution de sulfate d'éthyle et de potassium, en se servant d'une anode de zinc amalgamé, avait remarqué la formation de sulfate d'éthyle et de zinc. Ceci prouvait que l'anion était composé du groupement atomique complet inaltéré

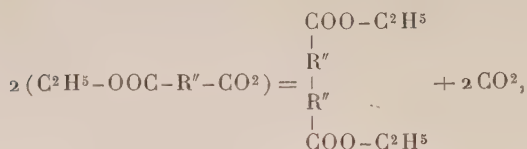


par conséquent l'anion des sels éthers d'acides bibasiques serait



Avec des solutions concentrées et en employant des électrodes de platine, les auteurs espéraient que l'électrolyse se produirait, surtout suivant les équations (1), (2), (3).

La première réaction donnerait l'équation suivante :



c'est-à-dire qu'à partir du sel éther on obtiendrait l'éther neutre d'un acide plus élevé de la même série. L'expérience vint justifier leurs prévisions, et ils obtinrent ainsi synthétiquement plusieurs acides, entre autres l'acide adipique à partir du succinate d'éthyle et de potassium.

Pour la pratique de l'électrolyse, il y a à observer certaines conditions de densité de courant, de concentration des solutions, de force électromotrice, d'intensité et de température sans lesquelles on obtient de fort mauvais résultats.

L'appareil dans lequel j'ai fait l'électrolyse a, tout d'abord, été un creuset et une spirale de platine, comme l'avaient employé Brown et Walker; puis, ayant obtenu des résultats satisfaisants, j'ai fait construire une cuve cylindrique en cuivre, à double enveloppe, servant d'électrode négative. Cette cuve, dont le diamètre intérieur était de 70^{mm}, la hauteur intérieure de 80^{mm}, contenait environ 250^{cc} et pouvait être refroidie énergiquement à l'aide d'un courant d'eau circulant entre les deux enveloppes. Au milieu de la cuve, était suspendu, au moyen d'un entonnoir renversé, servant de support isolant, un cylindre en fil de platine tressé, dont les dimensions étaient telles qu'il se trouvait conforme aux indications données par les auteurs, c'est-à-dire à 1^{cm} environ de l'autre électrode. De plus, la grosseur du fil avait été choisie de façon que la surface de l'électrode en platine fût $\frac{1}{300}$ de l'autre; la concentration des solutions électrolysées était la suivante : une partie de sel éther pour une partie d'eau.

PRÉPARATION DU SUCCINATE D'ÉTHYLE ET DE POTASSIUM.

D'après les indications trouvées dans le Mémoire de Brown et Walker, j'ai préparé d'abord du succinate neutre d'éthyle en employant la méthode générale d'éthérification : ébullition de quelques heures, au réfrigérant ascendant, d'un mélange d'acide succinique pur, 300^{gr}, d'alcool à 95°, 450^{gr}, et d'acide sulfurique à 66°, 15^{gr}; lavage à l'eau du produit de la réaction, dessiccation de l'éther brut avec de l'acétate de soude fondu et distillation fractionnée. L'éther pur ainsi obtenu, bouillant à 216°-217°, est ensuite saponifié partiellement de la façon suivante : à 4 molécules d'éther neutre, soit 696^{gr}, j'ajoute 400^{gr} d'alcool à 93°-95°, et dans cette solution j'introduis, en agitant constamment et refroidissant, la quantité théorique de potasse alcoolique à 10 pour 100 nécessaire pour saponifier une seule des fonctions éther du succinate; la masse s'échauffe très légèrement et lorsque l'addition de potasse est terminée, une partie du sel éther se précipite, on achève la réaction au bain-marie et l'on distille l'excès d'alcool dans un courant d'acide carbonique. Le résidu de la distillation, étendu de son volume d'eau, est épuisé à l'éther ordinaire pour enlever le succinate d'éthyle n'ayant pas réagi, l'éther est décanté et la solution aqueuse est évaporée au bain-marie dans une grande capsule plate. Pendant l'évaporation, on fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide. Lorsque le volume du liquide ne change sensiblement plus, on laisse refroidir, et le produit obtenu, liquide ou pâteux et amorphe, si l'évaporation a bien marché, nettement cristallisé dans le cas contraire, est étendu de son poids d'eau pour être électrolysé.

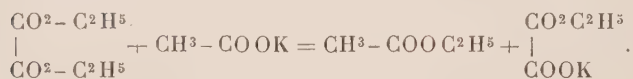
Ce mode de préparation, malgré les soins qu'on y apporte, ne donne pas toujours de bons résultats; quelquefois une grande partie de l'éther neutre reste inaltérée,

et pendant ce temps-là une quantité équivalente, saponifiée complètement, fournit du succinate de potasse; c'est ce qui cristallise si bien à l'évaporation; mais les rendements sont fort diminués.

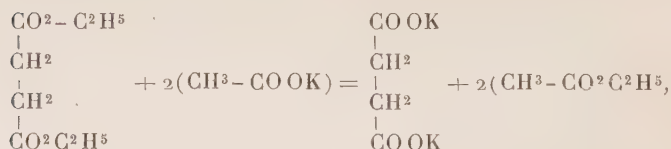
J'ai reconnu que cette préparation réussit d'autant mieux qu'on opère la saponification en présence d'un excès considérable d'alcool comme dissolvant, et avec une solution alcoolique de potasse étendue.

J'ai fait divers essais pour la saponification partielle du succinate d'éthyle, car il aurait été avantageux de trouver un procédé plus rapide et plus régulier de saponification partielle.

Le procédé indiqué par Claisen (¹), à propos de la préparation de l'oxalate d'éthyle et de potassium, consiste à soumettre à une douce ébullition un mélange d'oxalate neutre d'éthyle et d'une solution saturée d'acétate de potassium; il se produit la réaction suivante :



C'est cette méthode que j'ai appliquée à l'éther succinique; mais la réaction n'a pas eu lieu. Il s'est formé cependant de l'éther acétique résultant de la saponification totale de la molécule

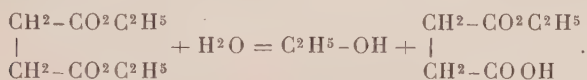


lorsque, au lieu d'employer une solution saturée d'acétate de potassium, je me suis servi du sel solide et que j'ai chauffé le mélange en vase clos.

(¹) CLAISEN, *Berichte*, t. XXIV, p. 127.

Après l'acétate de potassium, je me suis adressé à l'hydrate de baryte en quantité calculée; le sel éther de baryum ayant une solubilité relativement faible devait se déposer surtout en présence de l'alcool mis en liberté dans la réaction. Là encore je n'ai pas eu de résultats; il s'est formé du succinate de baryum, et une partie de l'éther a échappé à la réaction.

En dernier lieu, ayant renoncé à employer d'autres réactifs que l'eau, j'ai chauffé à 150° en tube scellé de l'éther avec la quantité théorique d'eau pour saponifier une fonction suivant la réaction



Il s'est formé de l'acide succinique cristallisé en fines aiguilles au milieu du mélange liquide d'éther non transformé et d'alcool produit dans cette réaction. En diminuant progressivement la quantité d'eau, le résultat a toujours été le même, à cette différence près que la réaction demande un chauffage un peu plus prolongé. Les résultats de tous ces essais m'ont forcé à revenir au premier mode de préparation du succinate d'éthyle et de potassium.

PRÉPARATION DE L'ADIPATE D'ÉTHYLE PAR ÉLECTROLYSE.

Les auteurs ayant indiqué un courant de 10 à 12 volts et de 3 à 5 ampères comme étant celui donnant les meilleurs résultats, j'ai été fort embarrassé pendant un certain temps, car il ne fallait pas songer à employer des piles ordinaires pour une opération de pareille durée. Grâce à l'extrême obligeance de M. Schützenberger, Membre de l'Institut, qui gracieusement a mis à ma disposition ses accumulateurs et son laboratoire, j'ai pu facilement réaliser cette électrolyse. Je demande la permission de lui adresser ici mes remerciements les plus sincères.

Pendant le cours de ces électrolyses, j'ai fait varier l'intensité et la force électromotrice du courant de façon à vérifier si les données indiquées plus haut étaient bien les mêmes pour un appareil de dimension beaucoup plus considérable que celui employé par Brown et Walker. De plus, j'ai mesuré la résistance de l'appareil rempli du liquide à électrolyser. Cette résistance déterminée au pont de Kohlrausch est de

$$r = 0,4 \text{ ohm.}$$

Dès que le courant commence à passer, il se forme une mousse blanche abondante et très fine qui change d'aspect à mesure que l'opération se poursuit ; vers la fin de l'opération, la mousse diminue et disparaît même presque complètement, car elle est brisée par la couche huileuse surnageant le liquide ; cette couche huileuse se colore fortement en brun si l'on prolonge trop l'opération. Il est bon de faire l'électrolyse dans un endroit aéré, car elle dégage une odeur alliagée très désagréable. Lorsqu'on arrête le courant, il ne reste qu'à vider l'appareil, décantier la couche huileuse, laver la solution à l'éther et ajouter cet éther de lavage au produit décanté ; le liquide aqueux séparé est généralement sursaturé de carbonate de potasse, et ce dernier se dépose ordinairement dans l'appareil où se fait l'électrolyse ; il est donc nécessaire de rincer celui-ci à l'eau avant de commencer une nouvelle opération.

Le rendement a été à peu près celui indiqué dans le Mémoire, c'est-à-dire 30 à 35 pour 100 de la théorie en produit brut.

J'ai décomposé ainsi plus de 2 kilogrammes de succinate d'éthyle et de potassium, puis rectifié l'éther brut obtenu par une série de distillations fractionnées, afin d'isoler l'éther adipique des produits assez complexes qui l'accompagnent. L'éther a été saponifié ensuite par la

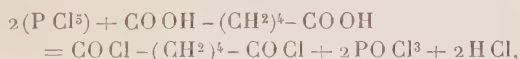
quantité théorique de potasse alcoolique, l'excès d'alcool chassé par distillation et le résidu décomposé par l'acide chlorhydrique. Après cristallisation, l'acide ainsi obtenu fondait à 149°; il avait un aspect jaunâtre qu'il perdait par une série de cristallisations; l'analyse de son sel d'argent m'a donné les résultats suivants :

Adipate d'argent	0,6730
Argent métallique.....	0,4025
Argent pour 100.....	59,80
	Calculé
	pour
	l'acide adipique
	CO ² H - (CH ²) ⁴ - CO ² H.
Argent pour 100.....	60

Chlorure d'adipyle; chlorure d'hexane-dioyle



Dans un ballon on introduit 45^{gr} de pentachlorure de phosphore, puis, par petites portions, on ajoute 14^{gr},4 d'acide adipique finement pulvérisé; la réaction se déclare presque immédiatement et devient assez énergique, mais il faut l'achever par un chauffage au bain-marie. Pour enlever l'oxychlorure de phosphore produit suivant la réaction



on chauffe au bain-marie à 100°, et sous pression réduite (20^{mm} à 25^{mm}) le produit obtenu; lorsqu'il ne passe plus rien, on laisse refroidir le ballon, on change ensuite le récipient et l'on procède à la distillation fractionnée du résidu. C'est une opération assez difficile, car il y a décomposition continuelle du chlorure pendant la distillation, et cela quelque réduite que soit la pression; il y a, de plus, des soubresauts inévitables, malgré une rentrée

d'air par un tube capillaire et l'adjonction de petits fragments de porcelaine ou de brique poreuse bien propres qui devraient régulariser l'ébullition.

Après la première rectification le produit distillé, presque incolore, mais brunissant rapidement, peut être employé pour les diverses réactions que l'on peut avoir à faire avec lui; mais il n'est pas pur, le rendement est de 50 pour 100 environ. Pour l'avoir pur, une deuxième, et quelquefois une troisième rectification devient nécessaire. C'est un liquide incolore, distillant dans le vide avec une légère décomposition et formation d'un résidu noir spongieux. Il bout à 125°-128° sous 11^{mm}, et à 130°-132° sous 18^{mm}.

Un dosage de chlore m'a donné les chiffres suivants :

Substance employée	0,4315
Ag Cl trouvé	0,6822
Cl pour 100	39,10
	Calculé
	pour
	le chlorure d'adipyle
	$C^4H^8 \begin{matrix} \diagup CO\ Cl \\ \diagdown CO\ Cl \end{matrix}$
Cl pour 100	38,79

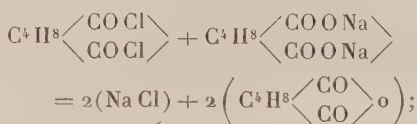
Anhydrique adipique; Anhydride hexanedioïque



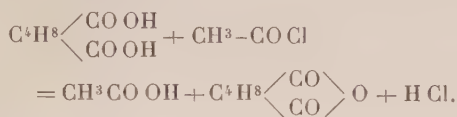
L'acide adipique, d'après F. Krafft et Nærdlinger (¹), ne donne pas d'anhydride par distillation, et peut même être distillé sans décomposition sous la pression normale. J'ai essayé de préparer son anhydride par deux procédés : 1° l'action du chlorure adipique sur l'adipate de sodium,

(¹) KRAFFT et NÆRDLINGER, *Berichte*, t. XII, p. 816.

suivant la réaction



2° L'action du chlorure d'acétyle sur l'acide adipique, suivant la réaction



Premier procédé. — Dans un petit ballon, j'ai introduit 3^{gr}, 8 d'adipate de sodium, bien sec et finement pulvérisé, puis 3^{gr}, 6 de chlorure, dilué avec quelques centimètres cubes d'éther anhydre. Cette addition d'éther a pour but de répartir également le chlorure d'acide dans toute la masse du sel de sodium; sans cela une partie des réactifs ne se trouverait pas en présence, et le rendement en anhydride serait amoindri. Une fois le chlorure introduit, la réaction se déclare immédiatement, la masse s'échauffe et l'éther ajouté distille. Pour terminer la réaction, le ballon est surmonté d'un tube ascendant, puis chauffé une heure ou deux au bain d'huile à 170°. Après refroidissement, le contenu blanc du ballon est broyé et dissous dans du benzène bouillant; on filtre pour séparer le chlorure de sodium; par refroidissement il se dépose de petites masses mamelonnées, jaunâtres, formées d'aiguilles microscopiques; ce produit, cristallisé une deuxième fois dans le benzène, fond à 95°-100°; il donne les résultats suivants à l'analyse :

Substance employée	0,4487
Acide carbonique	0,9135
Eau	0,2625
Carbone pour 100	55,53
Hydrogène pour 100	6,50

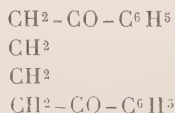
E.

	Calculé pour l'anhydride $C^4H^2 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O.$
Carbone pour 100	56,25
Hydrogène pour 100	6,25

Avec le chlorure d'acétyle, la réaction ne marche que péniblement. Dans un ballon j'ai introduit 10^{gr} d'acide adipique, puis un excès considérable de chlorure d'acétyle, 120 gr. environ. Le ballon a été surmonté d'un réfrigérant à reflux, puis chauffé au bain-marie une demi-journée. Ensuite la majeure partie du chlorure d'acétyle a été chassée par distillation, sous la pression ordinaire, à la température du bain-marie, et, pour enlever les dernières traces de chlorure retenues ainsi que l'acide acétique formé dans la réaction, j'ai achevé la distillation sous une pression réduite de 12^{mm}. Lorsqu'il ne passait plus rien, j'ai abandonné le résidu brun, huileux, à lui-même; par refroidissement, il s'est pris en masse; alors, après dissolution et plusieurs cristallisations dans le benzène bien déshydraté, j'ai obtenu un produit identique à celui donné par l'autre procédé. Le rendement par ce procédé est mauvais, et le produit brut est souillé par une matière huileuse, brune, dont il est difficile de le débarrasser.

ACTION DU CHLORURE ADIPIQUE SUR LE BENZÈNE EN PRÉSENCE
DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Diphényl. 1.6. Hexanedione. 1.6.



Pour me rendre compte de la constitution du chlorure d'adipyle, j'ai préparé, au moyen de la réaction au chlorure d'aluminium, l'acétone $C^4H^8O^2$.

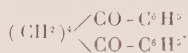
J'ai introduit, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, 5^{gr} de chlorure adipique, 100^{gr} de benzène bien déshydraté par une distillation et un séjour prolongé sur du sodium, puis j'ai ajouté, par petites portions, 10^{gr} de chlorure d'aluminium. La réaction commence à la température ordinaire; on la laisse se poursuivre et, lorsqu'elle est complètement arrêtée, on l'achève en chauffant au bain-marie. Lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, le produit de la réaction est décomposé à l'eau additionnée d'acide chlorhydrique; la couche benzénique décantée est lavée, d'abord à l'eau, puis avec une dissolution de carbonate de sodium et finalement desséchée avec du chlorure de calcium, puis filtrée.

Lorsque le benzène a été distillé au bain-marie, il reste dans le ballon un liquide jaunâtre qui se prend en une masse butyreuse par refroidissement. Ce résidu est traité par l'alcool bouillant; la solution alcoolique filtrée laisse déposer, en se refroidissant, de fines aiguilles légèrement jaunes, fondant à 102°-103° et donnant à l'analyse élémentaire :

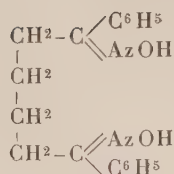
Substance employée.....	0,3424
Acide carbonique.....	1,0179
Eau	0,2138
Carbone pour 100.....	81,08
Hydrogène pour 100.....	6,94

Calculé
pour

l'acétone



Carbone pour 100.....	81,20
Hydrogène pour 100.....	6,76

Diacétoxime.

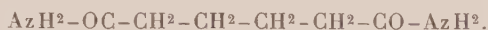
Pour préparer la dioxime de l'acétone obtenue dans la réaction précédente, j'ai ajouté à 4^{gr},2 de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisé par 3^{gr},2 de carbonate de sodium pur en dissolution dans le minimum d'eau, une dissolution de 1^{gr},5 d'acétone dans 150^{cc} d'alcool à 95°. Le mélange a été chauffé au bain-marie pendant une demi-journée et, par refroidissement, il s'est déposé au fond du ballon une masse feuilletée de cristaux jaunes; on les a séparés et essorés à la trompe; la solution alcoolique dont on les a retirés abandonne de nouvelles quantités de matières cristallines lorsqu'on chasse l'excès d'alcool par distillation. Ces cristaux sont lavés à l'eau froide pour les débarrasser du chlorure de sodium qui les souille. Ce composé fond à 216°-218°; analysé, il donne les résultats suivants :

Substance employée	0,3610
Acide carbonique.....	0,9673
Eau	0,2209
Carbone pour 100	73,08
Hydrogène pour 100	6,80
Calculé	
pour	
la dioxime	
C ¹⁵ H ²⁰ O ² Az ² .	
Carbone pour 100.....	72,97
Hydrogène pour 100.....	6,75

J'ai dosé l'azote dans ce composé :

Substance employée.....	0,3222
Azote C ²	26,6
H.....	758
t.....	18
Azote pour 100.....	9,53
	Calculé
	pour
	la dioxime
	C ¹⁸ H ¹⁰ O ² Az ² .
Azote pour 100.....	9,45

Diamide de l'acide adipique. Hexane diamide. 1.6.



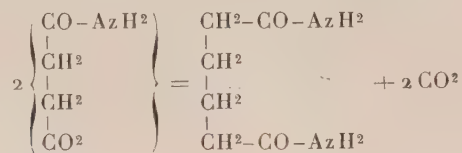
Ce composé a été obtenu par Henry (1) par l'action prolongée de l'ammoniaque sur l'éther adipique; je l'ai obtenu plus simplement et d'une façon rapide par l'action de l'ammoniaque aqueuse en excès sur le chlorure adipique.

Dans de l'ammoniaque concentrée, refroidie avec de la glace, on fait tomber, goutte à goutte, et en agitant continuellement, le chlorure d'acide. Il se dépose une poudre granuleuse blanche; on la sépare à la trompe, on la lave à l'eau froide. On la dissout dans l'eau à 90° et la solution filtrée abandonne, par refroidissement, l'adipamide pure que j'ai identifiée par son point de fusion avec le composé découvert par Henry.

A propos de leurs recherches sur la synthèse électrolytique des acides bibasiques, Brown et Walker avaient émis l'idée que les sels des acides amidés devaient se comporter comme les sels éthers et donner des produits nouveaux, dans lesquels les groupes amidogènes seraient restés intacts. J'ai voulu vérifier cette supposition sur du

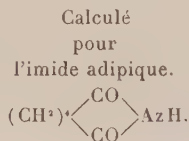
(1) HENRY, *Jahresbericht der Chemie*, p. 1334; 1885.

succinamate de potassium qui, par électrolyse, m'aurait donné de l'amide adipique, d'après la réaction



et j'ai préparé du succinamate de potassium. La succinimide étant obtenue pure et fondant, à 124°-125°, par distillation du succinate neutre d'ammoniaque et recristallisation dans l'eau du produit distillé, on prend 198^{gr} de succinimide, on la dissout dans de l'alcool à 93°, en quantité suffisante pour que tout reste dissous à 15°. A cette solution, on ajoute la quantité théorique de potasse en solution dans l'alcool, c'est-à-dire 112^{gr} de KOH et on laisse reposer quelques heures. Le sel cristallise presque intégralement, on évapore l'alcool dans le vide sec et le produit solide, déliquescent, très soluble dans l'eau est électrolysé. Lorsque je considérais l'électrolyse comme terminée, c'est-à-dire lorsqu'un échantillon du liquide ne précipitait plus immédiatement par un acide, je traitais la totalité de la solution par de l'acide chlorhydrique concentré, que j'ajoutais en très léger excès. Au bout de quelques heures, il se déposait au sein du liquide des cristaux assez volumineux d'un corps fondant à 154°. Ce composé, renfermant de l'azote et n'ayant pas le point de fusion de l'adipamide, j'ai supposé que c'était l'imide adipique, d'autant plus qu'il y avait eu mise en liberté d'ammoniaque pendant l'électrolyse; un dosage d'azote m'a donné les résultats suivants :

Substance employée	0,3410
Azote C ²	35 ^{cc} ,2
H.....	756 ^{min}
t.....	19°
Azote pour 100.....	11,80



Azote pour 100..... 11,02

N'ayant, par ce moyen, aucune indication sur la nature de ce composé, j'en ai fait la combustion.

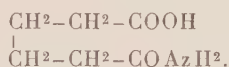
Substance employée	0,4116
Acide carbonique.....	0,6209
Eau.....	0,2175
Carbone pour 100.....	41,15
Hydrogène pour 100	5,86

ce qui correspond à l'acide succinamique, ce composé renfermant

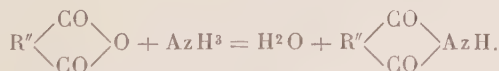
Carbone pour 100.....	41,00
Hydrogène pour 100.....	5,98
Azote pour 100.....	11,95

Ces analyses me permettent de donner le point de fusion de l'acide succinamique, qui n'a pas encore été indiqué : c'est 154°.

*Acide adipamique. Hexane amidoïque. 1.6.**



J'ai essayé de préparer l'imide de l'acide adipique, d'après la méthode générale : action d'un courant de gaz ammoniac bien sec sur l'anhydride de l'acide, suivant la réaction



Pour cela, je traite par le benzène bouillant et bien

déshydraté le produit de la réaction du chlorure d'adipyle (3^{gr},6) sur l'adipate de sodium (3^{gr},8), je filtre pour séparer le chlorure de sodium, et au liquide filtré, j'ajoute un excès de benzène bien sec. Dans la solution limpide et froide, je fais arriver un courant de gaz ammoniac, il y a échauffement, et il se forme une masse pâteuse, blanc jaunâtre qui obstrue l'orifice du tube abducteur; on soulève ce dernier et l'on poursuit la réaction pendant un certain temps, de façon que tout le produit puisse réagir. Lorsque le dépôt n'augmente sensiblement plus, on décante le benzène, et les dernières traces en sont chassées par un courant d'air arrivant au sein du ballon, puis on brise ce dernier et l'on enlève avec une spatule la majeure partie du produit. Une portion restant attachée aux parois, on traite les débris du ballon par de l'eau à 90° et l'on filtre pour séparer les débris de verre; la solution refroidie est alors ajoutée au produit séparé précédemment et le tout est traité à froid, jusqu'à réaction alcaline, par quelques centimètres cubes d'une solution saturée de carbonate de sodium. Lorsque toute la masse est désagrégée, on a une solution trouble qu'on filtre. Le produit resté sur le filtre est lavé exactement à l'eau froide, puis dissous dans l'eau à la température du bain-marie; la solution claire abandonnée, par refroidissement, une masse cristalline, fondant à 220°: c'est de l'adipamide.

Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, est additionné d'un léger excès d'acide chlorhydrique; on l'évapore dans le vide sec et il se dépose une matière cristalline qui, purifiée par recristallisation dans l'eau, se présente en aiguilles microscopiques fondant à 125°-130° et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Substance employée.....	0,3995
Acide carbonique.....	0,7287
Eau	0,2804
Carbone pour 100.....	49,75
Hydrogène pour 100.....	7,80

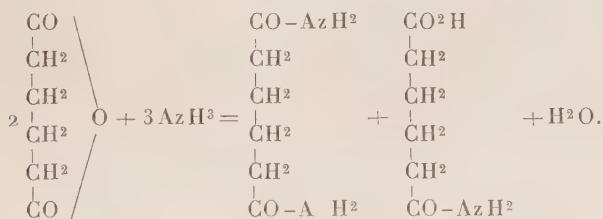
	Calculé pour l'acide adipamique $\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{COOH}$ $\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO Az H}^2$
Carbone pour 100.....	49,65
Hydrogène pour 100.....	7,58

Un dosage d'azote dans ce composé donne

Substance employée.....	0,2684
Azote C^2	20 ^{es} ,7
H.....	766
t.....	10 ^o
Azote pour 100.....	9,32

	Calculé pour l'acide amidé. $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Az}$.
Azote pour 100.....	9,65

Comme je n'ai pas obtenu l'imide dans les conditions où je me suis placé, je dois donc admettre que la réaction qui s'est produite est exprimée par l'équation suivante :



On verra d'ailleurs, à propos des acides suivants, que le même fait se renouvelle.

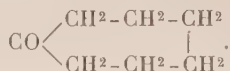
CHAPITRE II.

L'acide pimélique



est fort peu connu et plusieurs procédés ont été indiqués pour l'obtenir.

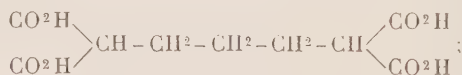
1° Dale et Schorlemmer⁽¹⁾ l'ont préparé par oxydation de la subérone à laquelle ils attribuent la formule



La subérone est obtenue dans la distillation sèche du subérate de calcium, ce qui en fait par conséquent une substance rare et coûteuse.

2° Baeyer⁽²⁾, en réduisant l'acide furonique $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}^5$ par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 200° , a obtenu un acide $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^4$ qu'il dit être l'acide pimélique normal; cet acide fond à 100° tandis que celui de Dale et Schorlemmer fond à 103° .

3° Perkin et Prentice⁽³⁾ ont obtenu un acide pimélique fondant à 103° en chauffant à 200° - 220° de l'acide pentane tétracarbonique,

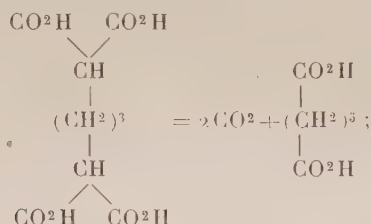


(1) DALE et SCHORLEMMER, *Liebig's Annal.*, t. CXCIX, p. 147.

(2) BAEYER, *Berichte*, t. X, p. 1358.

(3) PERKIN et PRENTICE, *Chemical Society*, t. LIX, p. 825.

il y a départ d'acide carbonique suivant la réaction



cet acide pentane tétracarbonique se prépare à partir du bromure de triméthylène et du malonate d'éthyle sodé par une réaction analogue à celle ayant fourni l'acide butane tétracarbonique. Les rendements en pentane tétracarbonate d'éthyle sont fort mauvais; je n'ai par conséquent pas essayé ce procédé.

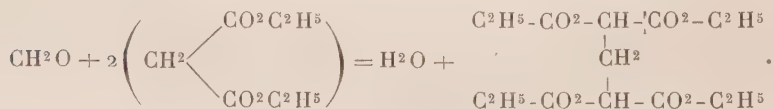
Il ne fallait pas non plus songer au procédé indiqué par Baeyer, car l'acide furonique est déjà très pénible à avoir. Ces raisons, le manque de certitude dans la constitution de l'acide pimélique désigné comme normal et les différences entre les points de fusion donnés m'ont fait renoncer à préparer ce corps par l'un quelconque des trois procédés que je viens de désigner; et j'ai cherché une méthode d'obtention donnant un acide dont la constitution fût indiscutable.

J'avais songé tout d'abord à faire l'acide monobromosubérique, à le transformer en acide monoxysubérique espérant obtenir l'acide pimélique par oxydation de ce composé; malheureusement la préparation de l'acide monobromo-subérique pur est presque impossible et, d'après les indications de Ganther et Hell (¹), les recherches relatives à ces composés demandent beaucoup de temps et de patience, la cristallisation et la séparation de certains de ces corps demandant des mois et quelquefois des années.

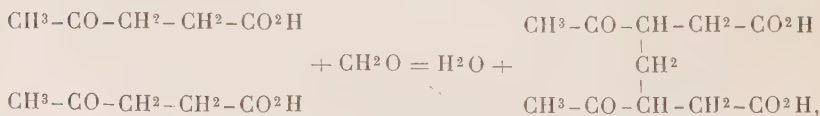
(¹) GANTHER et HELL, *Berichte*, t. XV, p. 145.

Au lieu d'essayer l'oxydation de l'acide monoxysubérique, on pouvait procéder d'une façon différente et chauffer le produit grossièrement purifié. Dans ces conditions, la présence du brome devait enlever de la fixité au groupe carboxyle voisin, et l'on aurait obtenu le dérivé monobromé (à l'extrémité de la chaîne) d'un acide monobasique renfermant un atome de carbone de moins. Ce dérivé, par saponification et oxydation, aurait probablement fourni l'acide pimélique. Il a fallu encore abandonner cette voie; car, d'après Ganther et Hell, l'acide monobromé, en se décomposant par le chauffage, perd bien de l'acide carbonique, mais en même temps il se dégage de l'acide bromhydrique et on n'obtient que des composés huileux non saturés à odeur piquante.

Knœvenagel (1) a trouvé un mode de préparation très pratique de l'acide glutarique; il consiste à condenser, sous l'influence des amines primaires ou secondaires, l'éther malonique avec l'aldéhyde formique, suivant la réaction :



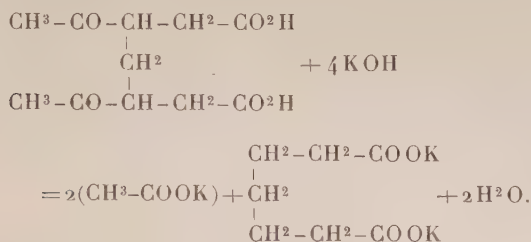
L'éther tétracarbonique formé fournit ensuite très facilement l'acide glutarique. Il était intéressant de voir si un acide acétonique tel que l'acide acétopropionique pouvait de même se condenser avec l'aldéhyde formique et donner la réaction suivante :



L'acide bibasique diacétonique ainsi obtenu, traité par

(1) KNÖVENAGEL, *Berichte*, t. XXVII, p. 2345.

la potasse, devait, suivant toute probabilité, se couper aux groupes carbonyles, suivant la réaction :



Le pimélate de potassium, traité par un acide, aurait fourni de l'acide pimélique, dont la constitution aurait été ainsi parfaitement connue.

J'ai cherché à réaliser cette opération et j'ai d'abord préparé de l'acide acétopropionique à partir du sucre et suivant le procédé connu; cet acide a ensuite été transformé en éther éthylique afin d'assurer de la stabilité au groupe carboxyle et, avec l'éther pur bouillant à 205°, j'ai fait les essais suivants, en me conformant aux indications données par Knœvenagel relativement à la préparation de l'acide glutarique.

20^{gr} d'éther pur sont traités à froid par 8^{gr} d'aldéhyde formique à 40 pour 100 et au mélange j'ajoute peu à peu 0^{gr},5 de diéthylamine; il n'y a pas échauffement. Après un jour de contact je chauffe le mélange au bain-marie pendant plusieurs heures. La réaction n'a pas l'air de se produire; malgré cela je distille ensuite le produit sous pression réduite. Il passe de l'eau, du trioxyméthylène, et ensuite la température de distillation monte d'une façon continue sans donner aucune indication. Il reste dans le ballon, après la distillation, une masse visqueuse à chaud, soluble dans la potasse aqueuse, insoluble dans l'eau et les acides, mais soluble dans l'alcool et de laquelle je n'ai rien pu tirer. Comme la condensation n'avait pas eu lieu dans ce premier essai, j'ai recommencé de nouvelles opé-

rations en employant, comme agent de condensation, soit une quantité plus forte de diéthylamine, soit une trace de chlorure de zinc et en faisant varier les conditions générales; mais, dans tous les cas, la réaction n'a pas eu lieu dans le sens désiré.

En présence de toutes ces difficultés et de ces insuccès, j'ai été forcé de laisser momentanément de côté l'étude de l'acide pimélique.

CHAPITRE III.

L'acide subérique a été signalé, pour la première fois, en 1781, par Brugnatelli, dans les produits d'oxydation du liège par l'acide azotique.

Sa formation a été constatée dans l'oxydation, au moyen de l'acide azotique, de l'acide oléique par Laurent ⁽¹⁾ et Bromeis ⁽²⁾, de l'acide stéarique par Bromeis ⁽³⁾, de l'huile de lin par Sacc ⁽⁴⁾, de l'huile de ricin par Tilley ⁽⁵⁾, du beurre de coco par Wirz ⁽⁶⁾; de l'huile d'amande, du blanc de baleine, par Arppe ⁽⁷⁾; de l'acide palmitique, par Schröder ⁽⁸⁾; de la paraffine, par Pouchet ⁽⁹⁾. Il a été préparé synthétiquement par Brown et Walker ⁽¹⁰⁾ par électrolyse du glutarate d'éthyle et de potassium.

On le prépare facilement à partir de l'huile de ricin d'après le procédé indiqué par Arppe. On chauffe une partie d'huile de ricin avec deux parties d'acide azotique de densité 1,25, que l'on introduit peu à peu. On opère

(1) LAURENT, *Liebig's Annal.*, t. XXVIII, p. 258.

(2) BROMEIS, *Ibid.*, t. XXXV, p. 96.

(3) BROMEIS, *Ibid.*, t. XXXV, p. 89.

(4) SACC, *Ibid.*, t. LI, p. 226.

(5) TILLEY, *Ibid.*, t. XXXIX, p. 166.

(6) WIRZ, *Ibid.*, t. CIV, p. 271.

(7) ARPPE, *Ibid.*, t. CXX, p. 292.

(8) SCHRÖDER, *Ibid.*, t. CXLIII, p. 33.

(9) POUCHET, *Jahresbericht der Chemie*, p. 358; 1874.

(10) BROWN et WALKER, *Liebig's Annal.*, t. CCLXI, p. 119.

cette oxydation dans une cornue très spacieuse communiquant avec une allongé et un ballon tubulé dans lequel viennent se condenser les vapeurs. On cohobe de temps en temps; après deux jours d'ébullition, on sépare le liquide acide formé de la couche huileuse surnageante et l'on recommence la même opération avec ce résidu huileux. Les liqueurs acides ainsi obtenues sont mélangées, débarrassées des dernières traces de produits huileux et évaporées.

Le dépôt cristallin, lavé à l'eau froide et cristallisé de nouveau dans l'eau chaude, est constitué principalement par un mélange d'acides subérique et azélaïque. Les eaux mères et les eaux de lavage, réunies et évaporées de nouveau, abandonnent un deuxième dépôt, puis un troisième, et finalement ne cristallisent plus.

Pour isoler l'acide subérique pur du mélange le contenant, Arppe a proposé, et l'on indique encore le mode suivant [Beilstein (¹)]: « On fond le mélange d'acides, on pulvérise le produit et on l'agite plusieurs fois avec de l'éther (10 parties d'éther pour 1 partie d'acides) jusqu'à ce que le résidu insoluble cristallise dans l'eau en fines aiguilles et constitue de l'acide subérique pur fondant à 140°.

Les liqueurs éthérées sont séparées, distillées, et le résidu mis à cristalliser dans l'eau. D'abord, on a de l'acide azélaïque, et, si l'on évapore séparément chaque solution éthérée, on remarque que les premières liqueurs éthérées provenant de l'épuisement contiennent une huile insoluble dans l'eau; ensuite viennent les épuisements ne donnant que de l'acide azélaïque, puis des mélanges de cet acide et d'acide subérique. Les dernières liqueurs contiennent seulement de l'acide subérique pur » [Arppe (¹)].

En opérant de cette façon, les rendements indiqués

(¹) BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, p. 680, 2^e édit.

(²) ARPPE, *Liebig's Annal.*, t. CXV, p. 288, et t. CXXIV, p. 89.

sont 4 pour 100 d'acide subérique et 3,3 pour 100 d'acide azélaïque.

Dale ⁽¹⁾ et Grote ⁽²⁾, à propos de l'oxydation de l'huile de ricin, ont indiqué de la faire tomber lentement dans l'acide azotique pour éviter une réaction trop vive qui, ordinairement, fait déborder la masse; et, pour isoler les acides, ils font leurs sels ammoniacaux et des précipitations partielles au moyen du chlorure de calcium. L'acide azélaïque précipite en premier lieu presque pur et finalement on n'a plus que de l'acide subérique pur.

Ces méthodes de séparation des acides subérique et azélaïque ont le grave inconvénient d'être très longues et onéreuses; il reste toujours un mélange considérable de ces deux acides qu'on ne peut plus séparer par ces moyens.

Ganther et Hell ⁽³⁾ ont étudié avec beaucoup de soin ces acides et leur méthode de séparation; ils indiquent les propriétés de leurs sels de magnésium ou de manganèse et conseillent de réunir le traitement à l'éther à la séparation, au moyen de leurs sels de magnésium, pour obtenir une séparation plus complète et plus rapide.

Voici le mode de traitement que j'ai employé pour faire cette séparation. Les produits de toutes les oxydations ont été réunis et fondus ensemble dans une grande capsule; pendant le refroidissement de la masse liquide, j'agitais celle-ci avec une spatule afin de maintenir le mélange homogène. Après solidification du produit, ce dernier a été concassé grossièrement puis transformé en sel d'ammonium par dissolution à chaud dans un excès d'ammoniaque étendue d'eau; à cette solution on ajoute une dissolution de chlorure de calcium; il se forme immédiatement un précipité blanc, granuleux, qu'on sépare

⁽¹⁾ DALE, *Liebig's Annal.*, t. CXXXII, p. 244.

⁽²⁾ GROTE, *Ibid.*, t. CXXX, p. 208.

⁽³⁾ GANTHER et HELL, *Berichte*, t. XIV, p. 1545.

et qu'on lave. La solution claire est chauffée à l'ébullition puis traitée par un excès d'acide chlorhydrique; par refroidissement il se sépare un produit blanc cristallin, volumineux, qu'on essore à la trompe et qu'on dessèche. En employant 500^{gr} d'acide brut fondu pour faire le sel d'ammonium, il est nécessaire de prendre 125^{gr} de chlorure de calcium privé complètement d'eau, par fusion, pour la précipitation partielle, et, en opérant comme je viens de le dire, le point de fusion du mélange primitif est remonté de 93° à 130°-132°.

Le sel de calcium obtenu dans cette première précipitation est recueilli et mis à part pour en retirer l'acide azélaïque. Quant à l'acide, ou plutôt au mélange d'acides fondant à 130-132°, il est épuisé par dix fois son poids d'éther; avant de faire cet épuisement à l'éther, il est bon, selon les indications données, de fondre le produit et de le pulvériser ensuite finement; mais on peut aussi, pour aller plus vite, se contenter de le dessécher exactement avant de le traiter par l'éther. Après cet épuisement, le produit resté insoluble dans l'éther est dissous dans l'eau bouillante; la liqueur filtrée abandonne par refroidissement des aiguilles blanches fusibles à 140°: c'est de l'acide subérique pur, ainsi que le montre l'analyse de son se d'argent:

Subérate d'argent.....	0,2650
Argent	0,1475
Argent pour 100.....	55,66
Calculé	
pour	
le subérate d'argent	
$(\text{CH}_2)^6 \begin{cases} \text{COO Ag} \\ \text{COO Ag} \end{cases}$	
Argent pour 100.....	55,67

En distillant l'éther ayant servi à l'épuisement de l'acide subérique, il reste un résidu assez considérable

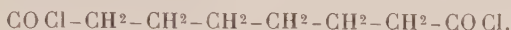
dans le ballon; ce résidu est constitué par un mélange d'acide subérique et d'acide azélaïque fondant au-dessous de 120° - 115° . On réunit les résidus de plusieurs épuisements et on les traite de nouveau comme le produit brut primitif, c'est-à-dire qu'on fait les sels ammoniacaux, qu'on opère une précipitation fractionnée au moyen du chlorure de calcium; dans cette précipitation fractionnée, au lieu d'employer en chlorure de calcium le quart du poids de l'acide à purifier, on emploie la moitié et l'on continue le reste du traitement comme la première fois.

Les sels de calcium recueillis dans toutes ces précipitations fractionnées sont, en majeure partie, constitués par de l'acide azélaïque; mais ils renferment néanmoins une quantité d'acide subérique assez considérable, qu'on sépare de la façon suivante : le sel de calcium mis en suspension dans l'eau bouillante est traité par l'acide chlorhydrique en excès; il se sépare une huile et par refroidissement il se forme dans le liquide une masse légère de cristaux enchevêtrés; on sépare ceux-ci, on les essore à la trompe, on lave le produit à l'eau froide pour le dépouiller des dernières traces de chlorure de calcium et d'acide chlorhydrique. L'acide ainsi obtenu est ensuite mis en suspension dans l'eau, puis saturé à la température du bain-marie par un excès de carbonate de magnésium. Lorsque tout le produit est à l'état de sel de magnésium, on sépare par filtration l'excès de carbonate de magnésium et l'on évapore doucement la liqueur claire jusqu'à commencement de cristallisation : le sel de magnésium de l'acide azélaïque cristallise en premier lieu. On le sépare et l'on continue l'évaporation de la solution; après une deuxième cristallisation, le liquide restant est saturé par l'acide chlorhydrique et les acides mis en liberté, fondant à 118° - 120° , sont réunis à ceux provenant du résidu de la distillation de l'éther servant à faire les épuisements.

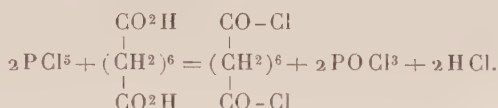
Les produits bruts d'oxydation de l'huile de ricin, trai-

tés ainsi que je viens de l'indiquer, m'ont donné, en acide subérique pur, un rendement de 15 pour 100 de l'huile employée. Ce rendement pourrait encore être amélioré, mais la peine et le temps nécessaires pour cela ne seraient pas en rapport avec les résultats obtenus.

Chlorure de subéryle. Chlorure d'octanedioyle.



Pour préparer ce composé, on emploie le procédé général, action du pentachlorure de phosphore sur l'acide : dans un ballon on introduit d'abord le pentachlorure de phosphore, puis, progressivement, et par petites portions, l'acide subérique en quantité calculée, d'après l'équation

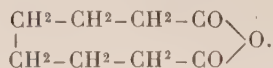


Il est bon d'employer un petit excès de pentachlorure. J'ai donc fait réagir ainsi 25^{gr} d'acide subérique fondu, finement pulvérisé, sur 65^{gr} de perchlorure de phosphore. La réaction, assez énergique au début, est terminée au bain-marie ; puis, après une heure ou deux de chauffage, on chasse l'oxychlorure de phosphore formé et l'excès de perchlorure restant. Il suffit pour cela de chauffer le produit brut au bain-marie et sous pression réduite, 13^{mm} à 20^{mm}. Dans ces conditions, surtout si l'on a soin d'immerger le ballon aussi profondément que possible dans le bain et de maintenir le col, par un artifice quelconque, entouré d'une gaine de vapeur, on peut être sûr que tous les composés chlorés du phosphore sont enlevés. Le résidu, distillé sous une pression de 15^{mm}, passe à 150°-155° en se décomposant légèrement. Une seconde distillation donne un produit plus propre, bouillant à 162°-163° à

15^{mm} mais il y a toujours une légère décomposition. Un dosage de chlore m'a fourni les résultats suivants :

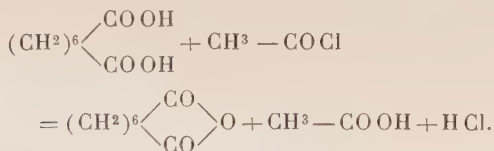
Substance employée	0,5330
Ag Cl trouvé	0,7203
Cl pour 100	33,40
	Calculé
	pour le chlorure
	de subéryle.
Cl pour 100	33,65

Anhydride subérique. Anhydride octanédioïque (1).



Pour ce composé, comme pour l'acide adipique, j'ai essayé de préparer son anhydride par les deux procédés généraux connus :

1^o Méthode de Anschütz (2); action du chlorure d'acétyle sur l'acide subérique d'après la réaction



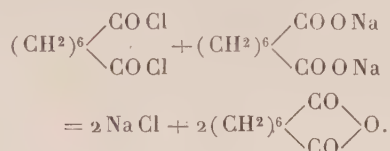
Dans un ballon on introduit 15^{gr} d'acide subérique, puis un excès considérable de chlorure d'acétyle, 150^{gr}. Le ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, est chauffé au bain-marie plusieurs heures. On distille l'excès de chlorure d'acétyle au bain-marie, puis, pour chasser les dernières traces de chlorure d'acétyle ainsi que l'acide

(1) Ce composé et l'anhydride azélaïque ont été obtenus aussi par Anderlini (*Atti. d. R. Acc. d. Lincei*, 1894).

(2) ANSCHÜTZ, *Berichte*, t. XIII, p. 1844.

acétique formé dans la réaction, on achève la distillation sous pression réduite, 15^{mm}, en chauffant toujours au bain-marie. Il reste dans le ballon un liquide huileux presque incolore qui, par refroidissement, se prend en une masse butyreuse; on le dissout dans le benzène bien sec et l'on fait cristalliser l'anhydride par évaporation lente du dissolvant dans l'air sec; il se dépose de petites masses mamelonnées formées d'aiguilles qui, après une deuxième cristallisation dans le benzène, fondent à 65°.

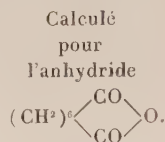
2° J'ai également fait réagir le chlorure de subéryle sur le subérate de sodium parfaitement desséché, et d'après les quantités données par l'équation



Pour cela, dans un petit ballon, j'ai introduit 12^{gr} de subérate de sodium finement pulvérisé, puis 13^{gr} de chlorure de subéryle additionné de quelques centimètres cubes d'éther anhydre, pour répartir également le chlorure dans toute la masse du sel de sodium. La réaction se déclare presque immédiatement et l'éther distille; on termine par un chauffage de deux heures, au bain d'huile, à une température de 160° à 180°. Après refroidissement, le ballon est brisé; son contenu, broyé, est épuisé avec du benzène bouillant et bien déshydraté, et la solution benzénique filtrée laisse déposer par refroidissement des masses mamelonnées légèrement colorées, formées d'aiguilles microscopiques. Ce produit, purifié par cristallisation dans le benzène, fond à 65°-66° et, analysé, il donne les résultats suivants :

Substance employée	0,3688
Acide carbonique.....	0,8647
Eau	0,2423

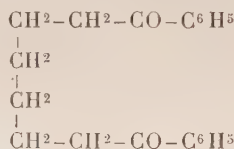
Carbone pour 100.....	63,95
Hydrogène pour 100.....	7,30



Carbone pour 100.....	64,28
Hydrogène pour 100.....	7,14

ACTION DU CHLORURE DE SUBÉRYLE SUR LE BENZÈNE EN PRÉSENCE
DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Dibenzoyl hexane. Diphényl. 1.8. Octanedione. 1.8.

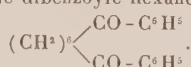


Dans un ballon, surmonté d'un tube droit, on introduit 20^{gr} de chlorure de subéryle récemment distillé, 400^{gr} de benzène bien sec, puis, par petites portions, 20^{gr} de chlorure d'aluminium exempt d'alumine. La réaction commence à froid, mais s'arrête presque immédiatement; on chauffe alors le ballon au bain-marie, en agitant de temps à autre. Lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, le produit brut contenu dans le ballon est versé par portions dans de l'eau froide additionnée d'acide chlorhydrique. Lorsque tout est ainsi introduit dans l'acide étendu, on agite énergiquement; on décante l'acide, on lave d'abord à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium étendue et finalement à l'eau. La solution benzénique desséchée, filtrée et distillée au bain-marie, laisse dans le ballon un résidu fortement coloré se solidifiant par refroidissement; ce résidu, dissous à l'ébullition dans l'alcool à 95° et cristallisé plu-

sieurs fois, se présente alors sous l'aspect d'une poudre blanc grisâtre, cristalline au microscope et fondant à 83°-85°. Son analyse élémentaire m'a donné :

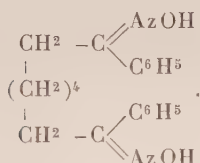
Substance employée	0,3250
Acide carbonique.....	0,9700
Eau.....	0,2205
Carbone pour 100	81,40
Hydrogène pour 100	7,53

Calculé
pour
le dibenzoyle hexane



Carbone pour 100	81,63
Hydrogène pour 100	7,48

Diacétoxime.



J'ai préparé cette oxime de deux façons un peu différentes :

1° On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, 2^{gr},7 de chlorhydrate d'hydroxylamine, préalablement neutralisé par 2^{gr},1 de carbonate de sodium, dissous dans le minimum d'eau possible, puis 2^{gr},94 de dibenzoyle hexane; le tout est additionné de 150^{cc} d'alcool à 95°. On chauffe une demi-journée au bain-marie. Pendant que le liquide est bouillant, on le filtre pour séparer les matières minérales non dissoutes. Par refroidissement, il se dépose des cristaux formés d'aiguilles réunies en feuillet; on sépare ces cristaux, on les lave à l'eau pour les dépouiller des dernières traces de chlorure ou de carbonate de sodium qu'ils pourraient retenir et on les fait sécher. Le liquide alcoolique duquel

on a séparé les cristaux est distillé au bain-marie : il se dépose alors une nouvelle quantité de cristaux. Ce corps, peu soluble dans l'alcool, fond à 192° - 193° .

2° On chauffe au bain-marie pendant une demi-journée, dans un ballon surmonté d'un tube, le mélange suivant :

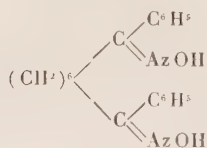
Diacétone.....	2 ^{gr} , 94
Acétate de sodium.....	5 ^{gr} , 52
Acide acétique.....	50 ^{cc}

On laisse refroidir le liquide, puis on le traite par cinq à six fois son volume d'eau distillée ; il se précipite une masse grisâtre, amorphe, qui, essorée, lavée et recristallisée dans l'acide acétique à 40 pour 100, se présente sous le même aspect que le corps obtenu dans la première réaction et fond à 192° - 193° . Au lieu de purifier ce composé par une cristallisation dans un dissolvant approprié, on peut opérer plus rapidement cette purification en dissolvant à froid le produit dans de l'acide chlorhydrique pur concentré, filtrant la solution et la précipitant par l'eau immédiatement.

Quel que soit le mode de préparation employé, la dioxime obtenue fond à 192° - 193° , et à l'analyse élémentaire elle fournit les résultats suivants :

Substance employée.....	0,3845
Acide carbonique.....	1,0461
Eau	0,2599
Carbone pour 100.....	74,20
Hydrogène pour 100.....	7,51

Calculé
pour
la dioxime



Carbone pour 100	74,07
Hydrogène pour 100	7,40

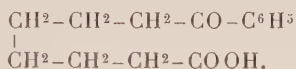
Dosage de l'azote.

Substance employée.....	0,3020
Azote Cc.....	21 ^{ce} ,6
H.....	754
t.....	14
Azote pour 100.....	8,35

Calculé
pour
la dioxime
C²⁰H²⁴O²Az²

Azote pour 100..	8,64
------------------------	------

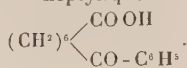
*Acide benzoyle heptylique. Phényl. 1. Octane one. 1.
Oïque. 8.*



Dans la préparation du dibenzoyle hexane, j'ai obtenu plusieurs fois une quantité assez considérable d'un produit accompagnant la diacétone et se dissolvant dans le carbonate de sodium lorsqu'on lavait la solution benzénique avec ce réactif. Ce produit a été isolé en traitant par l'acide chlorhydrique ces eaux de lavage alcalines, essorant et lavant le volumineux et léger dépôt formé. Par cristallisation dans l'alcool très aqueux, ce corps se présente sous la forme de cristaux feuilletés, brillants, fondant à 78° et fort peu solubles dans l'eau; à l'analyse élémentaire il a fourni les résultats suivants :

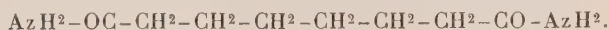
Substance employée.....	0,2553
Acide carbonique.....	0,6169
Eau.....	0,1665
Carbone pour 100.....	71,50
Hydrogène pour 100.....	7,85

Calculé
pour
l'acide benzoyle
heptylique



Carbone pour 100	71,80
Hydrogène pour 100	7,69

Diamide de l'acide subérique. Octane diamide 1.8.



Comme pour l'adipamide, j'ai obtenu ce composé en faisant réagir le chlorure de subéryle sur l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Dans l'ammoniaque pure, concentrée et refroidie avec de la glace, on fait tomber lentement et goutte à goutte le chlorure de subéryle ; on doit agiter continuellement. Il se dépose une masse granuleuse, blanche, qui, essorée, lavée et recristallisée (par dissolution dans l'eau à 90°), se présente sous la forme de prismes microscopiques allongés en aiguilles et fondant à 216°. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante ; il donne à l'analyse les résultats suivants :

Substance employée	0,3516
Acide carbonique	0,7200
Eau	0,3070
Carbone pour 100	55,81
Hydrogène pour 100	9,69

Calculé
pour
la diamide
 $(CH^2)^8 = (COAzH^2)^2$.

Carbone pour 100	55,81
Hydrogène pour 100	9,30

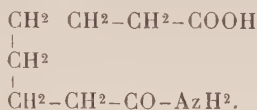
J'ai fait le dosage d'azote, il donne :

Substance employée	0,2987
Azote G ²	40,5
H	766
t	14
Azote pour 100	16,12

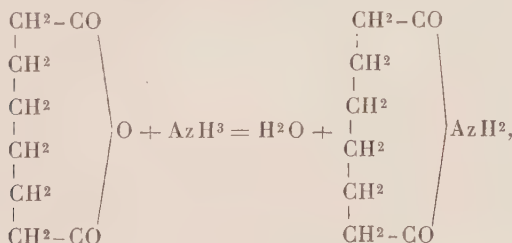
Calculé
pour
la diamide
C⁸H¹⁶Az²O².

Azote pour 100	16,28
----------------------	-------

Acide subéramique octane amide. 1. oïque. 8.



En cherchant à faire l'imide subérique par réaction du gaz ammoniac sec sur l'anhydride en solution benzénique, suivant la réaction



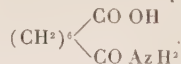
je n'ai jamais pu obtenir l'imide dans les conditions où j'ai fait cette réaction, et voici comment j'ai opéré. On dissout dans le benzène bien sec de l'anhydride subérique, et, dans la solution faiblement concentrée et froide, on fait passer un courant de gaz ammoniac bien desséché. Il se dépose, sur les parois du vase renfermant la dissolu-

tion, une masse butyreuse, granulée, et dans le liquide nagent quelques flocons blancs. Lorsque le gaz a barboté dans la dissolution pendant un temps suffisant, trente minutes au moins, le dépôt n'augmente sensiblement plus; alors on décante le benzène et, au moyen d'un courant d'air sec, on chasse celui imprégnant la matière solide restée dans le ballon. Le résidu solide est traité à froid par une solution saturée de carbonate de sodium; une partie reste insoluble, on la sépare par filtration et on la fait cristalliser par dissolution dans l'eau à 90° et refroidissement de la solution; il se dépose une poudre cristalline ayant l'aspect de la subéramide et fondant, comme ce composé, à 216°.

La solution alcaline aqueuse, séparée de la subéramide brute obtenue dans cette opération, est saturée par un léger excès d'acide chlorhydrique; il se précipite une masse blanche qu'on essore, qu'on lave à l'eau et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'eau distillée. La matière cristalline, obtenue par évaporation lente dans le vide sec, se présente sous la forme d'aiguilles fondant à 125°-127°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. J'ai fait l'analyse élémentaire de ce composé et dosé l'azote; les résultats obtenus sont les suivants :

Substance employée	0,5374
Acide carbonique.....	1,0891
Eau	0,4362
Carbone pour 100	55,27
Hydrogène pour 100	9,02

Calculé
pour
l'acide subéramique



Carbone pour 100	55,49
Hydrogène pour 100	8,76

Dosage d'azote.

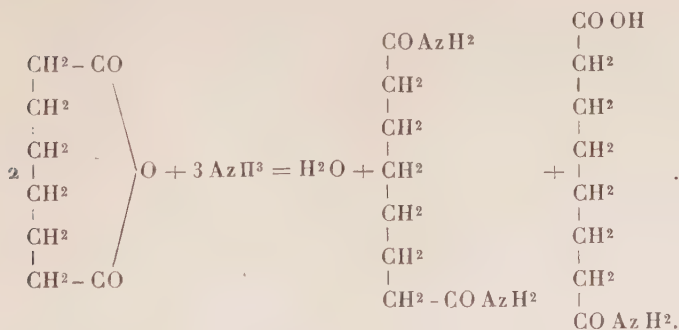
Substance employée.....	0,3797
Azote C ²	26 ^{co} , 8
H.....	750
t.....	20
Azote pour 100.....	7,97

Calculé
pour
l'acide amidé.

Azote pour 100.....	8,09
---------------------	------

Ces analyses permettent bien de conclure à la présence de l'acide subéramique. Ce corps avait été déjà découvert par Arppe (¹) qui l'avait obtenu en chauffant du subérate d'ammonium aux environs de 170°; il séparait cet acide amidé de l'acide subérique mélangé, par des lavages à l'éther et lui assignait un point de fusion supérieur à 170°, sans toutefois le déterminer. Cet auteur devait avoir en mains un mélange d'amide et d'acide amidé.

Dans cette opération je n'ai pas pu obtenir l'imide; il a donc dû se passer la réaction suivante :



(¹) ARPPE, *Zeitschrift für Chemie*, p. 300; 1865.

CHAPITRE IV.

Les acides bibasiques en C⁹ ont été très peu étudiés jusqu'à ce jour; on en a décrit seulement huit différents, et ce que nous savons sur la constitution de ces corps est encore assez vague.

Tönnies ⁽¹⁾, par hydrogénation de l'acide butyrofuro-nique au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge à une température de 195°-200°, a obtenu un acide C⁹H¹⁶O⁴ fondant à 117°-118°, qu'il croit être l'acide azélaïque normal; mais il n'en donne aucune preuve.

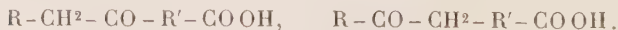
On a attribué à l'acide azélaïque d'oxydation ou lépargylique, fondant à 106°-108°, une constitution non normale; mais cet acide est identique, par ses propriétés, à celui qu'a obtenu Goldsobel parmi les produits de dédoublement de l'acide ricinoléique formant la partie principale de l'huile de ricin. Il résulte de là que, si l'on arrive à démontrer la constitution de l'acide ricinoléique, celle de l'acide azélaïque sera établie par ce fait même.

Pour établir la constitution de l'acide ricinoléique, M. Goldsobel s'est servi de la réaction employée par MM. Holt et Baruch ⁽²⁾ pour déterminer la constitution des acides bénoléique, érucique et brassidique. Cette méthode est la suivante :

Si l'on a un acide non saturé



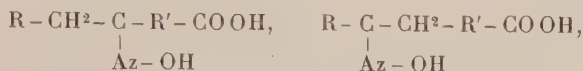
et qu'on le traite par l'acide sulfurique concentré, suivant les indications données, il se forme deux acides acétoniques isomériques



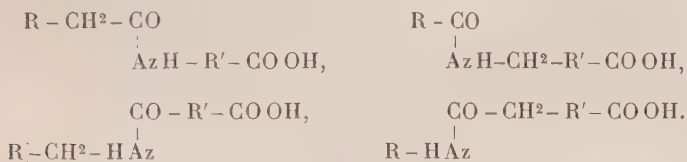
(1) TÖNNIES, *Berichte*, t. XII, p. 1200.

(2) HOLT et BARUCH, *Berichte*, t. XXVI, p. 838, 1867; t. XXVII, p. 172, 176.

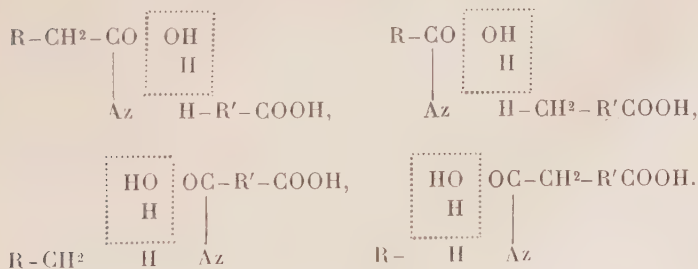
donnant chacun deux oximes isomériques



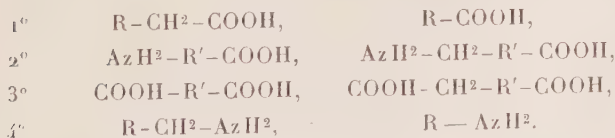
Ces oximes, traités par le pentachlorure de phosphore, l'acide sulfurique concentré ou l'anhydride phosphorique, subissent une transformation moléculaire désignée sous le nom de *migration de Bechmann*, et donnent les dérivés acétoniques suivants isomériques :



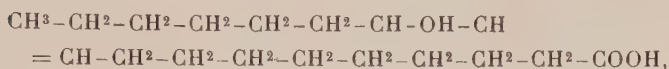
Ces composés, chauffés en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique concentré, s'hydratent et se dédoublent en fournissant quatre nouveaux produits :



Les produits de dédoublement sont



partie doit donc être normale et l'acide ricinoléique s'écrire :



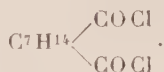
d'où il résulte que l'acide azélaïque d'oxydation doit être normal.

Dans la préparation de l'acide subérique pur, ayant isolé du mélange brut des acides gras une certaine quantité d'acide azélaïque (ou lépargylique), j'ai donc fait porter mes recherches sur ce composé; cet acide fondait à 106°-108° et se présentait en paillettes brillantes, légères.

Son sel d'argent donne à l'analyse :

Substance employée	1,0180
Argent métallique	0,5472
Argent pour 100.....	53,75
	Calculé
	pour
	le sel d'argent
	C ⁸ H ¹⁴ O ² Ag ² .
Argent pour 100.....	53,73

Chlorure d'azélayle. Chlorure de nonanediolye.



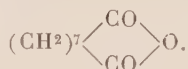
Dans un ballon on traite 75^{gr} de pentachlorure de phosphore par 30^{gr} d'acide azélaïque qu'on ajoute par petites portions. La réaction est achevée au bain-marie et pour enlever l'oxychlorure de phosphore formé dans la réaction, ainsi que l'excès de pentachlorure ajouté, on chauffe le ballon au bain de chlorure de calcium à 110°-115° et sous pression réduite, 20^{mm}. Lorsqu'il ne passe plus rien on laisse refroidir et l'on procède à la distillation du produit brut contenu dans le ballon.

Le chlorure azélaïque bout mal, il distille avec décomposition. Après plusieurs distillations j'ai obtenu un liquide incolore bouillant à 165° sous 13^{mm} et à 180°-183° sous 35^{mm}.

Un dosage de chlore m'a fourni les résultats suivants :

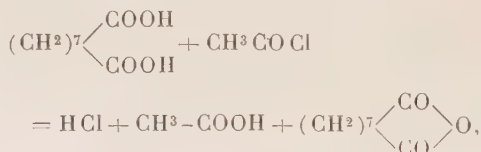
Substance employée	0,6248
AgCl trouvé	0,8015
Cl pour 100	31,72
	Calculé
	pour
	le chlorure azélaïque
	$(\text{CH}_2)_7 \begin{cases} \text{CO Cl} \\ \text{CO Cl} \end{cases}$
Cl pour 100	31,55

Anhydride azélaïque. Anhydride nonanedioïque.



J'ai préparé ce composé d'après les deux méthodes générales indiquées :

1° Au moyen du chlorure d'acétyle réagissant sur l'acide azélaïque. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit 10^{gr} d'acide azélaïque et 100 à 120^{gr} de chlorure d'acétyle; on fait bouillir ce mélange pendant plusieurs heures, on distille l'excès de chlorure d'acétyle au bain-marie, puis, pour chasser les dernières traces de ce composé, et les produits volatils s'étant formés suivant la réaction

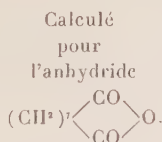


on achève la distillation sous pression réduite en chauffant

toujours le ballon au bain-marie. Il reste dans le ballon un liquide huileux, coloré, qui se prend en masse par refroidissement ; on dissout cette masse butyreuse, brune, dans le benzène bouillant et bien sec ; on laisse cristalliser l'anhydride par refroidissement et évaporation ; il se dépose en grains arrondis formés d'aiguilles microscopiques ; l'anhydride, après plusieurs cristallisations dans le benzène, fond à 56° - 57° .

2° En faisant réagir le chlorure azélaïque sur l'azélaate de sodium bien desséché et finement pulvérisé, avec toutes les précautions que j'ai déjà indiquées à propos des anhydrides adipique et subérique, on obtient également l'anhydride azélaïque. Dans un ballon on introduit 12^{gr} d'azélaate de sodium, puis 11^{gr}, 5 de chlorure azélaïque dilué avec quelques centimètres cubes d'éther anhydre ; on chauffe au bain d'huile à 160° - 170° . Au bout de deux heures, on pulvérise le produit de la réaction et on le traite par le benzène bouillant. La solution benzénique abandonne l'anhydride azélaïque qui, recristallisé plusieurs fois, fond à 54° - 56° et donne à l'analyse les résultats suivants :

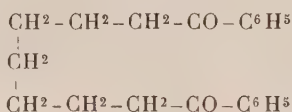
Substance employée.....	0,4563
Acide carbonique.....	1,0554
Eau.....	0,3470
Carbone pour 100.....	63,80
Hydrogène pour 100.....	8,45



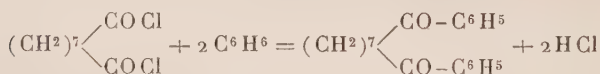
Carbone pour 100.....	63,53
Hydrogène pour 100.....	8,23

ACTION DU CHLORURE AZÉLAÏQUE SUR LE BENZÈNE EN PRÉSENCE
DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Dibenzoyl heptane. Diphényl. 1.9. nonanedione. 1.9.



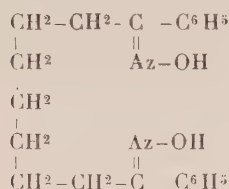
Dans un ballon, on introduit du chlorure azélaïque 10^{gr}; 200^{gr} de benzène bien sec et, par petites portions, 10^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre exempt d'alumine. La réaction commence à froid; pour l'achever, on surmonte le ballon d'un réfrigérant à reflux et on le chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique indiqué par l'équation



soit arrêté. Le contenu du ballon est versé par petites portions dans de l'acide chlorhydrique étendu et bien froid : on agite énergiquement; on lave d'abord à l'eau, puis avec une solution faible de carbonate de sodium, ensuite on termine par un lavage à l'eau. La couche benzénique est décantée, séchée sur du chlorure de calcium et filtrée; le benzène est chassé par distillation au bain-marie, et le résidu liquide, se solidifiant par refroidissement, est dissous à l'ébullition dans l'alcool à 95°. La solution alcoolique filtrée abandonne par refroidissement une substance cristalline blanche, d'aspect gras, fondant à 44° et donnant à l'analyse élémentaire les résultats suivants :

Substance employée.....	0,3778
Acide carbonique.....	1,1288
Eau.....	0,2665
Carbone pour 100.....	81,49
Hydrogène pour 100.....	7,83

	Calculé
	pour
	le dibenzoyle heptane
	$\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$
	$\quad \quad \quad $
	$\quad \quad \quad \text{CH}^3$
	$\quad \quad \quad $
	$\quad \quad \quad \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$
Carbone pour 100.....	81,81
Hydrogène pour 100.....	7,79

Diacétorime.

Pour ce composé, de même que pour l'oxime du dibenzoyle hexane, j'ai opéré de deux façons différentes :

1° Dans un ballon surmonté d'un tube droit, j'ai chauffé au bain-marie le mélange suivant :

Dibenzoyle heptane.....	3,08 ^{gr}
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	2,76
Acétate de sodium.....	6,00
Acide acétique.....	80,00

Après une demi-journée de chauffage, j'ai versé le contenu du ballon dans de l'eau froide : il s'est produit un trouble laiteux, et, après quelque temps, il s'est déposé au fond du vase un corps visqueux jaunâtre que j'ai séparé : c'est l'oxime.

2° J'ai chauffé pendant cinq heures, au réfrigérant à reflux, le mélange suivant :

Dibenzoyle heptane.....	3,08 ^{gr}
Chlorhydrate d'hydroxylamine....	5,56
Carbonate de sodium.....	4,2
Alcool.....	150

Le chlorhydrate d'hydroxylamine avait au préalable été traité à froid par la quantité de carbonate de sodium indiquée, dissoute dans le minimum d'eau possible.

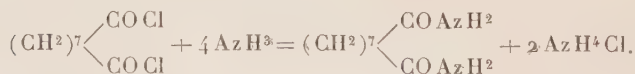
La solution alcoolique a été filtrée bouillante et l'alcool chassé par distillation au bain-marie ; il est resté un résidu huileux incolore. Comme je n'ai pas pu purifier le produit de ces opérations et que je craignais d'avoir, au lieu d'une oxime, son produit de transformation isomérique, j'ai fait la réaction suivante :

Dans un petit ballon, j'ai introduit une petite quantité du corps à essayer, puis de l'acide chlorhydrique dilué ; après une ébullition de quelques minutes, le contenu du ballon a été refroidi, puis filtré, pour séparer le produit insoluble ; la solution a été alcalinisée par la lessive de potasse, portée à l'ébullition et additionnée de quelques gouttes de liqueur de Fehling ; il s'est formé immédiatement un précipité rouge d'oxydure de cuivre accusant la présence d'hydroxylamine ; donc le corps essayé était bien l'oxime du dibenzoyl heptane.

Diamide de l'acide azélaïque. Nonane diamide. 4.9.



Ce corps a été obtenu par l'action de l'ammoniaque concentrée et refroidie sur le chlorure azélaïque, suivant la réaction



On fait tomber goutte à goutte le chlorure d'acide dans un excès d'ammoniaque aqueuse, refroidie avec de la glace, et l'on agite continuellement ; lorsque tout le chlorure est ajouté, on essore à la trompe le dépôt formé, on le lave et on le fait cristalliser par dissolution dans de l'eau à 90° et refroidissement de la solution filtrée. Il se

dépose une poudre cristalline, fondant à 172° et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Substance employée	0,5147
Acide carbonique.....	1,0974
Eau	0,4563
Carbone pour 100.....	58,15
Hydrogène pour 100	9,85

Calculé
pour

l'azélamide



Carbone pour 100.....	58,11
Hydrogène pour 100	9,68

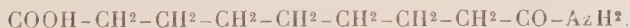
Un dosage d'azote a donné :

Substance employée.....	0,3372
Azote C^2	43 ^{cc} ,8
H	766
t	16
Azote pour 100.....	15,27

Calculé
pour
la diamide
 $\text{C}^9 \text{H}^{18} \text{Az}^2 \text{O}^2$.

Azote pour 100.....	15,05
---------------------	-------

Acide azélamique. Nonane amide. 1. oïque. 9.

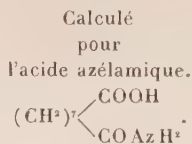


Lorsque j'ai fait réagir un courant de gaz ammoniac sec sur une solution benzénique d'anhydride azélaïque, dans le but d'obtenir l'imide correspondant, il s'est formé au fond et sur les parois du ballon un dépôt butyreux jaunâtre qui, retiré et débarrassé du benzène par évaporation, a été traité de la façon suivante : On le broie et on le traite

à froid par une solution de carbonate de sodium de concentration moyenne, on filtre le liquide; le dépôt resté sur le filtre, dissous dans l'eau à 90°, cristallise par refroidissement du dissolvant et se présente alors sous la forme d'une poudre cristalline, fondant à 172°: c'est de l'azélamide. La solution, dont on a séparé le dépôt, est acidifiée par un léger excès d'acide chlorhydrique; il se précipite une masse blanche, volumineuse, qu'on sépare; on l'essore à la trompe et on la lave à l'eau froide. Ce corps est ensuite dissous dans l'eau distillée à la température du bain-marie; la dissolution claire abandonne par refroidissement une poudre cristalline blanche, formée d'aiguilles fondant à 85°-86°. Ce produit, lavé plusieurs fois à l'éther pour le débarrasser de l'acide azélaïque qu'il pourrait contenir, fond à 93°-95°.

Il donne à l'analyse :

Substance employée.....	0,4197
Acide carbonique.....	0,8876
Eau.....	0,3475
Carbone pour 100.....	57,68
Hydrogène pour 100.....	9,20



Carbone pour 100.....	57,75
Hydrogène pour 100.....	9,09

Dosage de l'azote.

Substance employée.....	0,4373
Azote C^2	19 ^{cc} ,4
H.....	766
<i>l</i>	18
Azote pour 100.....	7,30

Calculé
pour
l'acide amidé
 $C^8H^{11}O^2Az.$

Azote pour 100..... 7,48

Acide sébamique. Décane amide. 1. oïque. 10.



N'ayant jamais obtenu l'imide correspondant pour chacun des acides que je viens d'étudier, je voulais savoir si la même chose se produirait avec l'anhydride sébacique. J'ai donc préparé l'anhydride sébacique suivant les indications données par M. Auger et opéré avec cet anhydride comme je l'avais fait pour les trois autres. Dans ces conditions, je n'ai jamais obtenu l'imide, mais seulement la diamide fondant à 208° et un corps fondant à 170°, qui correspond à l'acide sébamique, d'après les analyses suivantes :

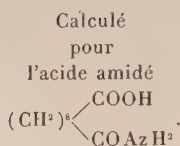
Substance employée	0,4052
Acide carbonique.....	0,8832
Eau	0,3508
Carbone pour 100.....	59,45
Hydrogène pour 100.....	9,62

Calculé
pour
l'acide sébamique
 $(CH^2)^8 \begin{cases} COOH \\ COAzH^2 \end{cases}$

Carbone pour 100.....	59,70
Hydrogène pour 100.....	9,45

Dosage de l'azote.

Substance employée	0,3654
Azote G^2	21 ^{cc} ,8
H.....	765
t.....	15
Azote pour 100.....	7,04



Azote pour 100, 6,96

Donc, pour l'anhydride sébacique, de même que pour les autres anhydrides que j'ai étudiés, la réaction de préparation des imides au moyen de l'anhydride et du gaz ammoniac, paraît ne pouvoir donner que l'amide et l'acide amidé correspondants.

CONCLUSIONS.

Les chlorures d'acides que j'ai préparés et étudiés ne présentent pas une constitution dissymétrique; car ils donnent, en réagissant sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, de véritables diacétone. En effet, ces nouveaux composés offrent une grande stabilité vis-à-vis de la potasse bouillante et, de plus, ils donnent avec l'hydroxylamine des dioximes, ce qui met bien en évidence la présence de deux groupements fonctionnels acétoniques.

Les dérivés diamidés fournis par la réaction de ces chlorures d'acides sur l'ammoniaque ont aussi, par leur façon de se comporter, un caractère de symétrie très net. Ces premiers résultats acquis sont conformes d'ailleurs aux idées exprimées par M. Auger.

Les anhydrides adipique, subérique, azélaïque que j'ai préparés, dans le cours de ces recherches, sont des composés très difficiles à obtenir purs; ils sont assez avides d'eau et si les dissolvants au moyen desquels on cherche à les purifier et à les faire cristalliser ne sont pas parfaitement déshydratés, ces composés absorbent l'humidité et se transforment assez rapidement en acides. La stabilité de ces anhydrides est donc assez faible; mais elle n'est pas la

même pour tous, et pour ceux que j'ai eu l'occasion d'étudier elle va décroissant du composé $C^9H^{14}O^3$, anhydride azélaïque, au composé en $C^6H^8O^3$, anhydride adipique.

Cette instabilité est telle (pour ce dernier composé) que, si on l'abandonne à lui-même sur une plaque poreuse, au contact de l'air, son point de fusion augmente progressivement et, finalement, arrive à 140° - 145° . Inversement, les acides adipique, subérique, azélaïque ont une résistance à l'anhydrisation qui diminue du premier au dernier de ces corps.

Un autre fait se détache très nettement de ces recherches : c'est l'impossibilité d'obtenir les imides. J'ai répété ces essais un grand nombre de fois et en variant les conditions des expériences, j'ai toujours eu un résultat négatif ou, du moins, je n'ai pas pu isoler l'imide des produits de la réaction.

Tous les corps que j'ai étudiés ont pour caractère particulier :

1° D'être en général peu solubles dans les différents dissolvants ;

2° D'avoir à peu près la même solubilité que les produits de nature différente ou impuretés dont on veut les dépouiller ;

3° De cristalliser fort mal et très péniblement ;

4° De ne pas distiller.

Il en résulte que la séparation et la purification d'un produit obtenu, dans une réaction quelconque, est longue et pénible ; il est, par conséquent, impossible d'affirmer que les imides ne se produisent pas dans ces réactions ; mais, s'ils prennent naissance, leur instabilité paraît plus grande que celle des anhydrides dont ils dérivent, et lorsqu'on cherche à les isoler, on n'obtient plus que leurs produits de transformation.

Dans le cours de ces recherches, j'ai préparé et analysé les corps suivants :

Chlorure d'adipyle,
 Anhydride adipique,
 Dibenzoyl butane,
 Dioxime du dibenzoyl butane,
 Acide succinamique,
 Acide adipamique,
 Chlorure de subéryle,
 Anhydride subérique,
 Dibenzoyl hexane,
 Dioxime du dibenzoyl hexane,
 Acide benzoyl heptylique,
 Subéramide,
 Acide subéramique,
 Chlorure d'azélayle,
 Anhydride azélaïque,
 Dibenzoyl heptane,
 Dioxime du dibenzoyl heptane,
 Azélamide,
 Acide azélamique,
 Acide sébamique.

Si l'on ajoute les quelques résultats que j'ai obtenus dans ce travail aux connaissances générales que nous possédons sur les différents acides bibasiques, et si l'on cherche à résumer les propriétés générales de ces acides ou de leurs dérivés, à grouper et classer ces composés suivant leurs analogies ou leurs tendances, cette classification met en évidence des faits très intéressants, ainsi que nous allons le voir.

Comparons, au point de vue de l'anhydrisation seulement, les principaux acides bibasiques de constitution connue; on peut les partager en trois groupes :

1° Acides donnant très facilement des anhydrides, les donnant par chauffage ou simple distillation;

2° Acides donnant des anhydrides par les méthodes générales : action du chlorure d'acide sur le sel ou du chlorure d'acétyle sur l'acide;

3° Acides ne donnant pas d'anhydrides.

Dans ces groupes les acides seront placés par ordre de

facilité croissante dans l'anhydrisation et nous avons les Tableaux suivants :

PREMIER GROUPE. — *Acides donnant facilement des anhydrides.*

Acide succinique.....	$\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$
» pyrotartrique.....	$\text{CO}^2\text{H}-\underset{\text{CH}^3}{\text{CH}}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$
» éthylsuccinique.....	$\text{CO}^2\text{H} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$
» propylsuccinique.....	$\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3 \end{array}$
» isopropylsuccinique.....	$\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array} \end{array}$
» diméthylsuccinique dissymétrique..	$\text{CO}^2\text{H}-\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ CH^3
» méthyléthylsuccinique.....	$\text{CO}^2\text{H} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagdown \text{CO}^2\text{H} \\ \diagup \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$
» tétraméthylsuccinique.....	$\text{CO}^2\text{H}-\underset{(\text{CH}^3)^2}{\text{C}}-\underset{(\text{CH}^3)^2}{\text{C}}-\text{CO}^2\text{H}$

DEUXIÈME GROUPE. — *Acides ne donnant d'anhydrides que sous l'influence d'un agent énergétique de réaction.*

Acide glutarique.....	$(\text{CH}^2)^3 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{array}$
Les deux acides diméthylglutariques....	$\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^4$
Acide triméthylglutarique.....	$\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$
» adipique.....	$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$
» subérique.....	$(\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O})^2$
» azélaïque.....	$\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^4$
» sébacique.....	$\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^4$

TROISIÈME GROUPE. — *Acides ne donnant pas d'anhydrides.*

Acide oxalique	$\text{COOH}-\text{COOH}$
» malonique	$\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
» diméthylmalonique	$\text{CO}_2\text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}^2\text{H}_5 \quad \text{C}^2\text{H}_5 \end{array}$
» diéthylmalonique	$\text{CO}_2\text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{C}^2\text{H}_5 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}^2\text{H}_5 \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
» méthyléthylmalonique	$\text{C}^3\text{H}_7-\text{CH}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CO}_2\text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}^2\text{H}_5 \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
» propylmalonique	$\text{C}^3\text{H}_7-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CO}_2\text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{CH}_3 \quad \text{C}^2\text{H}_5 \end{array}$
» isopropylmalonique	$\text{C}^3\text{H}_7-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CO}_2\text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{CH}_3 \quad \text{C}^2\text{H}_5 \end{array}$

A l'inspection de ces Tableaux on remarque :

1° Que les acides du premier groupe sont tous des acides succiniques substitués ;

2° Que la facilité d'anhydrisation augmente avec la grosseur moléculaire du groupe substituant ;

3° Que l'acide glutarique et les acides glutariques substitués donnent aussi des anhydrides, mais indirectement ; et que la stabilité de ces anhydrides augmente également avec la grandeur moléculaire du groupe substituant ;

4° Que les acides adipique, subérique, azélaïque, sébacique ont des anhydrides peu stables ; mais que cette stabilité augmente légèrement avec la condensation en carbone ;

5° Que les acides du troisième groupe ne donnent, dans aucun cas, des anhydrides.

Ces remarques faites pour les anhydrides, nous pouvons, par amplification, les appliquer aux imides ; car l'anhydrisation et la transformation en imide ne sont pas autre

chose que la formation d'une chaîne fermée. Le chaînon (oxygène) sur lequel se fait cette fermeture, ayant un poids atomique 16, pourra, je crois, être remplacé, sans grand changement dans la solidité de l'anneau, par le groupe $AzH = 15$.

Si cette hypothèse est vraie, on obtiendra très facilement les dérivés imidés des différents acides du premier groupe, moins facilement ceux du deuxième, ainsi que j'ai pu m'en rendre compte, et l'on n'obtiendra pas ceux du troisième.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

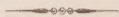
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 mai 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Résistance électrique des liquides.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 mai 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
22274 Quai des Grands-Augustins, 55.
